

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-310805
 (43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.CI. C01B 31/02
 H01B 1/04

(21)Application number : 07-137229
 (22)Date of filing : 10.05.1995

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
 (72)Inventor : UCHIUMI YOSHIHARU
 IMAI TAKAHIRO
 FUJIMORI NAOHARU

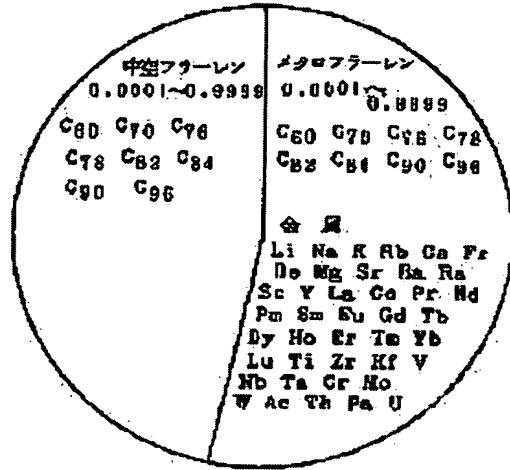
BEST AVAILABLE COPY

(54) CONDUCTIVE FULLERENE SOLID AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make either p or n-type fullerene semiconductor and to obtain a semiconductor having optional conductivity without a change on ageing and with stable physical properties by forming a fullerene solid from hollow fullerene and metallofullerene.

CONSTITUTION: A conductive fullerene is formed with at least one kind of molecule with the ratio to the total number of molecules controlled to 0.0001–0.9999 and selected from hollow fullerenes and at least one kind of molecule with the ratio to the total number of molecules controlled to 0.0001–0.9999 and selected from metallofullerenes. The fullerene solid is synthesized by dissolving the hollow fullerene and metallofullerene in their common solvent such as toluene and then vaporizing the solvent or by sealing the crystal powders of the hollow fullerene and metallofullerene in a quartz tube and growing the crystal at a temp. gradient by sublimation. Further, a thin film is formed on a substrate by vapor deposition, MBE, ion cluster beam method, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-310805

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 B 31/02
H 0 1 B 1/04

識別記号
1 0 1

序内整理番号

F I
C 0 1 B 31/02
H 0 1 B 1/04

技術表示箇所
1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-137229

(22)出願日 平成7年(1995)5月10日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 内海 慶春

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

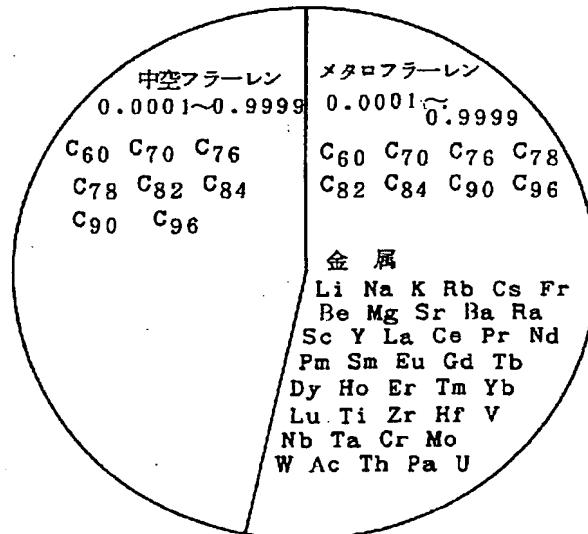
(74)代理人 弁理士 川瀬 茂樹

(54)【発明の名称】導電性フラーレン固体とその製造方法

(57)【要約】

【目的】導電率及び伝導型の制御が容易な導電性フラーレン固体を提供すること。

【構成】中空フラーレンとメタロフラーレンを混合してフラーレン固体を作製する。広い混合比率の範囲において導電性が得られる。中空フラーレンとメタロフラーレンの比率によってn型、p型のいずれの導電型の半導体も得ることができる。比率を変えることによって導電率も自在に変化させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 中空フラー^レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子と、メタロフラー^レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子から構成され、導電性を有することを特徴とする導電性フラー^レン固体。

【請求項2】 メタロフラー^レン分子数の、全体の分子数に対する比率 a が0.0001～0.9999であることを特徴とする請求項1に記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項3】 一種類の中空フラー^レンと一種類のメタロフラー^レンからなり、中空フラー^レンを C_x 、メタロフラー^レンを $M_y @ C_z$ とするとき、 $(M_y @ C_z) / (C_x)^{1-a}$ なる組成にて示す場合、 $a = 0.0001 \sim 0.9999$ であることを特徴とする請求項1に記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項4】 メタロフラー^レンに内包される金属がLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ac、Th、Pa、Uであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項5】 メタロフラー^レンが、La@C₈₂、Y@C₈₂、Sc@C₇₄、Sc@C₈₂、Sc₂@C₈₂、Sc₂@C₈₄、Sc₃@C₈₂、Ce@C₈₂、Nd@C₈₂、Sm@C₈₂、Eu@C₈₂、Gd@C₈₂、Tb@C₈₂、Dy@C₈₂、Ho@C₈₂、Er@C₈₂、U@C₆₀、Ca@C₆₀のいずれかであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項6】 フラー^レン固体が結晶性を有すること特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項7】 フラー^レン固体の抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-5} \leq \rho \leq 1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項8】 基板上に形成されていることを特徴とする、請求項1～請求項9のいずれかに記載の導電性フラー^レン固体。

【請求項9】 中空フラー^レン及びメタロフラー^レンを溶解した溶液中から溶媒を蒸発させることによりフラー^レン固体を合成することを特徴とする導電性フラー^レン固体の製造方法。

【請求項10】 中空フラー^レン及びメタロフラー^レンの結晶粉末を石英管に封入し温度勾配のもとで成長させることによりフラー^レン固体を合成することを特徴とする導電性フラー^レン固体の製造方法。

【請求項11】 中空フラー^レン及びメタロフラー^レンを原料とし、真空蒸着法、MBE法、クラスタイオニ

ーム法の中から選んだ一種類の方法により基板上にフラー^レン薄膜を形成することを特徴とする導電性フラー^レン固体の製造方法。

【請求項12】 全体の分子数に対するメタロフラー^レン分子数の比率 a を0.0001～0.4とすることによりn型の半導体のフラー^レン固体を製造する事を特徴とする請求項9、10または11項に記載の導電性フラー^レン固体の製造方法。

【請求項13】 全体の分子数に対するメタロフラー^レン分子数の比率 a を0.6～0.9999とすることによりp型の半導体のフラー^レン固体を製造する事を特徴とする請求項9、10または11項に記載の導電性フラー^レン固体の製造方法。

【請求項14】 メタロフラー^レンと中空フラー^レンの炭素数 n を等しくすることによりフラー^レン単結晶を製造する事を特徴とする請求項9、10、11、12或いは13に記載の導電性フラー^レン固体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電材料、電子デバイスなどに用いることのできる導電性フラー^レン固体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 π 共役電子系をもつ籠状炭素クラスター分子(C_x , $x=60, 70, 76, 78, 82, 84 \dots$)はフラー^レンと呼ばれている。フラー^レンは新しい材料であって、磁性材料、電子材料などとしての様々な応用が期待されている。フラー^レン固体はフラー^レン分子を構成要素とした固体である。製造方法によって、単結晶、多結晶、アモルファスになる場合がある。分子が結合する力は比較的強いファンデルワールス力であると考えられている。

【0003】 電子デバイスに利用しようとする場合単結晶であることが望ましい。しかしフラー^レン固体の単結晶を作製するのは容易でない。特に広い面積の単結晶膜や大型の単結晶を作ることは困難である。しかしこの単結晶フラー^レンを作製することは比較的容易にできる。

【0004】 例えばフラー^レンを溶媒に溶かしたフラー^レン溶液から溶媒を蒸発させてフラー^レン固体を得る方法により、単結晶を製造することができる(溶媒蒸発法)。或いはフラー^レンを真空中で昇華させることにより単結晶が得られている(昇華法)。製造方法によって、単結晶の結晶構造も異なる。例えばC₆₀固体は結晶を作製する方法条件によりf.c.c構造あるいはh.c.p構造となることが知られている。

【0005】 フラー^レン固体は真性半導体である。C₆₀の場合、バンドギャップは1.5eVの程度であるとされる。 π 電子による伝導性があるので絶縁体ではない。しかしキャリヤである電子、正孔の数が少なく、また拮

抗しているから電気伝導度は低い。導電材料や半導体デバイス、電子デバイスとして応用する場合には導電性を付与しなければならない。Si、GaAsなどの既存の半導体と同じように、不純物のドーピングにより導電性を持たせることができるように思われる。

【0006】しかし単に導電性を与えるだけでなく、p型半導体、n型半導体を自在に作れるようになることが望ましい。p型、n型を選択でき、さらにキャリヤの濃度を広範囲に制御できなければならない。そしてp型、n型の状態が安定であって、経年変化のないものである必要がある。

【0007】フラー・レン固体に導電性付与する方法について多くの試みがなされている。しかし未だに満足のできる方法はない。例えばフラー・レン固体に導電性を持たせる方法としては、C₆₀あるいはC₇₀固体にアルカリ金属やその二元合金をドープする方法が知られている。

【0008】例えばHaddonらはC₆₀固体（或はC₇₀）にアルカリ金属原子をドーピングすることにより導電性が増加することを報告している（R.C. Haddon et al., "Conducting Films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping" Nature, vol. 350, p320 (1991)）。真空チャンバの内部上方にフラー・レン固体を懸架し、下方にアルカリ金属の固体を置き、全体を加熱する。金属の種類によって加熱温度が違う。Li、Na、CsのC₆₀へのドープは導電性を高める上であり有効でない。K、Rbのドープが導電性を高揚する上で特に効果があるとしている。Kのドープによって、最大500S cm⁻¹の導電性を得るという。

【0009】このドープの場合、アルカリ金属は固体C₆₀の結晶格子の隙間にインターラートされている。イオン化ポテンシャルの小さいアルカリ金属から比較的電子親和力の大きなC₆₀に電子が移動する。この電子キャリヤによる電気伝導が生じているのである。アルカリ金属をドープした固体C₆₀（M_xC₆₀、Mはアルカリ金属、xはドープ量）はドープ量xにより結晶構造及び電気伝導性が変化する。

【0010】M₃C₆₀はfcc構造を持ち、金属になる。M₄C₆₀はbcc構造を持ち半導体になるという。M₆C₆₀はbcc構造を持ち絶縁体となる。つまりアルカリ金属のドープ量が多いとかえって絶縁体になるのである。しかもアルカリ金属ドープ法により製造したフラー・レン半導体は、空気中で極めて不安定であり、経年変化が大きくて時間の経過と共に導電性が変動する。

【0011】特開平4-366503は、p型半導体にもn型半導体にもできる不純物ドーピングの方法を提案している。ドナー不純物（n型）となるのは、アルカリ土類金属元素の陽イオン、遷移金属元素の陽イオン、

[NH₄]⁺、[PH₄]⁺等である。これらドナーをドーピングしてフラー・レンをn型にすることができるという。アクセプタを形成する不純物は、トリハライド、

AuI₂⁻、AuBr₂⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、ReO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CI·H₂O、Cu(NCS)₂、Cu[N(CN)₂]Br等である。これらアクセプタ不純物をドープすることにより、フラー・レンはp型半導体になると主張している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前記のアルカリ金属のドーピングによりC₆₀導電体を得る従来の技術には次の欠点がある。これは、M₄C₆₀なる組成の近傍でしか半導体的電気伝導を示さない。アルカリ金属原子数n=3で金属となり、n=6で絶縁体となる。n=4の近傍で、組成の僅かな変化によって導電率と構造が大きく変化する。このため導電率の制御が困難であるという欠点がある。

【0013】アルカリ金属ドープ法は、さらにアルカリ金属から供給される電子により電気伝導を生じさせるため、n型半導体しかできないという問題がある。半導体デバイスとするためにはp型半導体も必要である。

【0014】特開平4-366503号の技術は、ドーパントの種類により、n型、p型の両方の導電性が得られる。しかしアルカリ金属のドーピングと同様にフラー・レン結晶格子間へのインターラートを利用しているため、導電率の制御が困難であると考えられる。

【0015】p型、n型いずれのフラー・レン半導体を作ることのできる方法を提供する事が本発明の第1の目的である。任意の導電率の半導体を得ることができる方法を提供する事が本発明の第2の目的である。大気中で導電性に経年変化のないフラー・レン半導体の製造方法を提供する事が本発明の第3の目的である。

【0016】導電材料、半導体材料として使うことのできるp型、n型のフラー・レン半導体を提供することが本発明の第4の目的である。大気中で導電率に経年変化のない安定した物性のフラー・レン固体を提供することが本発明の第5の目的である。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、中空フラー・レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子と、メタロフラー・レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子を組み合わせてフラー・レン固体とする。つまり本発明のフラー・レン固体は、中空フラー・レン+メタロフラー・レンというふうに簡明に表現される。

【0018】

【作用】本発明者は中空フラー・レンと、メタロフラー・レンから構成されるフラー・レン固体が電気伝導性を示すこと、中空フラー・レンとメタロフラー・レンの組成比を変えることにより導電率及び伝導型の自由な制御が可能であることを見い出した。

【0019】本発明は中空フラー・レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子と、メタロフラー・レンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子から構成されるフラー・

レン固体を形成することにより、導電性を有するフラー
レン固体を実現する。さらにまた中空フラー^レンとメタ
ロフラー^レンの組成比を変えることにより導電率及び伝
導性の制御を可能にしている。

【0020】メタロフラー^レンは、フラー^レンの籠の中
に、一つ或いは複数の金属の原子を内包させたものである。
金属を含むので、メタロという接頭語が付くのである。
メタロフラー^レンは通常My @C_z (M: 金属) と表記される。
例えば、C₈₂にLa原子が1つ内包されたものはLa @C₈₂と表される。
金属内包フラー^レンと区別するために、これまで単にフラー^レンと呼んでいた金
属を含まないフラー^レンを、中空フラー^レンと呼ぶこと
にする。普通のフラー^レンを中空フラー^レンというので
あり特別な種類のものではない。

【0021】メタロフラー^レンは金属原子を内包するか
らイオン化ポテンシャルが小さい。籠の中に閉じ込められ
た金属が電子を放出しやすいからである。もちろん金
属によってイオン化ポテンシャルは相違する。中空フラー^レンは、炭素原子のみからなる。真性半導体であって、1.5 eVのバンドギャップをもつため、電子が容
易に外部に飛び出さない。メタロフラー^レンに比べイオ
ン化ポテンシャルは高く、電子親和力は大きい。

【0022】イオン化ポテンシャルの高い中空フラー^レンと、電子親和力の小さいメタロフラー^レンを組み合
わせるから、メタロフラー^レンは、電子親和力の大きな中
空フラー^レンに対して強い電子供与体となり、逆に中空
フラー^レンはメタロフラー^レンに対して電子受容体となる。
従って本発明に示す中空フラー^レンとメタフラー^レン
から構成されるフラー^レン固体は、両性的な振る舞い
をする。

【0023】つまり中空フラー^レンを主体とする場合に
おいては、メタロフラー^レンがドナーとして働くためn
型伝導性を示す。主体とするというのは、それが多いと
いうことである。この場合、メタロフラー^レンから中空
フラー^レンへの電子の移動が生じ、n型伝導性を示すよ
うになる。伝導度は、メタロフラー^レンの比率にほぼ比
例する。n型であって、しかも電導率を制御できるので
ある。ここにおいてアルカリ金属をドープした場合と違
う。

【0024】反対にメタロフラー^レンを主体とする場合
においては、中空フラー^レンがアクセプタとして働く。
つまりメタロフラー^レンから中空フラー^レンへの電子の
移動が生じ、p型伝導性を示す。導電率は、メタロフラー^レン
と中空フラー^レンの比率によって制御することができる。
本発明においてさらに重要なのはこの点である。

【0025】このように本発明では、中空フラー^レンと
メタロフラー^レンの比率を変化させることにより導電率
(σ) および伝導性 (p或いはn) を自由に変化させ
ることが可能である。

【0026】図2に本発明においてp型、n型の半導体
にするためのフラー^レンの組み合わせの比率を略示す
る。(a)に示すように、メタロフラー^レンが50%を
越えるように組み合わせるとp型の伝導型になる。反対
に中空フラー^レンが50%を越えるように組み合わせると、(b)
示すようにn型の伝導型になる。

【0027】ただしキャリヤ数の揺らぎや、移動度の違
いがあって、正確に50%の上下で伝導型が切り替わる
とは限らない。n型又はp型の伝導層を形成するためには、
先述のように0.4~0.6の境界領域は避けた方が良い。
インターラーニングを用いる従来の技術(Hadron等)
とは異なり、殆ど全ての組成域にわたり本発明のフラー^レン
は半導体的性質を示す。さらに組成の変化に対する導電率の
変化が緩やかであるため、導電率の制御が容易となる。

【0028】本発明のフラー^レン固体は、中空フラー^レン
とメタロフラー^レンからなる。中空フラー^レンとしては
例えばC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、
C₉₆などの中から少なくとも一種類を選んで構成分子と
することができる。図1に本発明のフラー^レン固体の概
略の組成を略示する。

【0029】メタロフラー^レンとしては、C₆₀、C₇₀、
C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆等フラー^レン骨格
の中に、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、La、Ce、Pr、
Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、
Ta、Cr、Mo、W、Ac、Th、Pa、Uなどの金
属を内包したものを用いることができる。これらの金属
を含むメタロフラー^レンは後述する公知の方法により簡
単に合成、単離が可能である。

【0030】例えばLa @C₈₂、Y @C₈₂、Sc @
C₇₄、Sc @C₈₂、Sc₂ @C₈₂、Sc₂ @C₈₄、Sc
3 @C₈₂、Ce @C₈₂、Nd @C₈₂、Sm @C₈₂、Eu
@C₈₂、Gd @C₈₂、Tb @C₈₂、Dy @C₈₂、Ho @
C₈₂、Er @C₈₂、U @C₆₀、Ca @C₆₀などから少
なくとも一種類を選んで構成分子として利用するこ
とができる。

【0031】本発明においては、複数の種類の中空フ
ラー^レンと複数の種類のメタロフラー^レンを組み合
わせて導電性固体を形成することももちろん可能である。
しかし一種類の中空フラー^レンと一種類のメタロフラー^レン
の組合せ、すなわち中空フラー^レンをC_x、メタロフ
ラー^レンをMy @C_z とするとき、(My @C_z)_a (C_x)_{1-a}
なる組成にて示されるフラー^レン固体を形成する
と、導電率の制御が容易となるためより望ましい。
aはメタロフラー^レンの比率である。

【0032】この固体が導電性を示すための組成比はa
=0.0001~0.9999である。極めて広い範囲
の比率において導電性を示す。この範囲であればほとん
どどの組成が導電性を示す。

域にわたり、組成の変化により導電率を変化させることができる。

【0033】本発明のフラー・レン固体を導電体、半導体として電子デバイスなどに応用するためには、フラー・レン固体の抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-5} \leq \rho \leq 1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ であることが望ましい。これは $0.001 \leq a \leq 0.4$ 及び $0.6 \leq a \leq 0.999$ なる組成比の範囲で実現することができる。

【0034】 $a < 0.001$ 及び $0.999 < a$ なる組成比においては、キャリヤ濃度が低いので十分な導電率が得られない。 $0.4 < a < 0.6$ なる組成比においてはキャリヤの補償により、実用に十分な導電率が得られない。中空フラー・レンの炭素数と、メタロフラー・レンの炭素数はもちろん違っていても良い。この場合は多結晶、アモルファスができることが多い。

【0035】中空フラー・レンの炭素原子数とメタロフラー・レンの炭素原子数が等しいものを用いると全ての組成域にわたり単結晶固体を得ることができる。単結晶のフラー・レンは電子デバイスの応用には更に望ましい。この場合、中空フラー・レンと同じ炭素原子数を持つメタロフラー・レンであれば、内包させる金属の種類や数の異なる複数の種類を組み合わせて固体を形成しても、全ての組成域で単結晶を得ることができる。

【0036】中空フラー・レンの炭素原子数とメタロフラー・レンの炭素原子数が異なる場合や、中空フラー・レンあるいはメタロフラー・レンに炭素数の異なる複数の種類を組み合わせた場合には、単結晶の得られる組成比が狭く制限されてしまう。それ以外の組成比の領域では、多結晶あるいはアモルファスとなる。固体の合成法によってもアモルファスあるいは多結晶となるが、これらの場合でも組成の変化により導電率や導電型を変化させることは可能である。一般に、本発明のフラー・レン固体を電子デバイスとして用いる場合は結晶性を有する方が望ましい。

【0037】本発明のフラー・レン固体は、中空フラー・レン固体、メタロフラー・レン固体と同様に fcc 構造、 hcp 構造、斜方晶構造の結晶構造をとり得る。固体の形成法によっても取り得る結晶構造は変化する。

【0038】次に本発明のフラー・レン固体の製造方法について説明する。原料となる中空フラー・レン及びメタロフラー・レンは、アーク放電法、レーザ蒸発法、燃焼法、スパッタ法など公知の手法により作製した煤中からベンゼン、トルエン、二硫化炭素などの溶媒を用い、カラムクロマトグラフィー、液体高速クロマトグラフィーを用いて単離して使用する。

【0039】本発明の導電性フラー・レン固体の合成法としては、中空フラー・レンとメタロフラー・レンを原料として、例えば溶媒蒸発法、昇華法など公知の手法を用いることができる。溶媒蒸発法では、原料となる中空フラー・レン及びメタロフラー・レンをベンゼン、トルエン、二硫

化炭素などから選んだ共通の溶媒に溶解した後、溶媒を蒸発させることによりフラー・レン固体を得る。昇華法では、中空フラー・レン及びメタロフラー・レンの結晶粉末を石英管に封入し、温度勾配のもとで成長させることによりフラー・レン固体を合成する。

【0040】本発明の導電性フラー・レン固体を電子デバイスに応用する場合には、基板上に薄膜として形成されている事が望ましい。薄膜を得る方法としては、真空蒸着法、MBE法、イオンクラスタービーム法など公知の手法を用いることができる。

【0041】薄膜形成する場合には、中空フラー・レン及びメタロフラー・レンを原料として真空蒸着法、MBE法、イオンクラスタービーム法などを用いるが、基板に雲母、 MoS_2 、 CaF_2 、 $GaSe$ 、水素終端 $Si(111)$ 面を用いれば単結晶膜を得ることができる。

【0042】

【実施例】以下本発明の実施例を詳細に説明する。

【実施例1】

(中空フラー・レン= C_{84} 、メタロフラー・レン= $S_{c2} @ C_{84}$ 、中空フラー・レン：メタロフラー・レン=5:1、溶媒蒸発法、 hcp 単結晶、 n 型半導体の例) グラファイト(黒鉛)電極を用いたアーク放電法により作製した煤中から、 C_{84} を二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーによって単離した。黒鉛に $S_{c2}O_3$ を重量比7%混合した電極をアーク放電法により作製した煤中から $S_{c2} @ C_{84}$ を、二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーを用いて単離した。

【0043】 C_{84} と $S_{c2} @ C_{84}$ の分子数の比が5:1になるように両者を二硫化炭素(CS_2)に溶解し、溶媒(二硫化炭素)を自然蒸発させ固体を得た。得られたフラー・レン固体は透過電子線回折により $a=1.12 nm$ 、 $c=1.83 nm$ の格子定数を持つ hcp 結晶構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は $10 \Omega cm$ であった。ホール(Hall)測定により n 型半導体であることが分かった。

【0044】【実施例2】

(中空フラー・レン= C_{84} 、メタロフラー・レン= $S_{c2} @ C_{84}$ 、中空フラー・レン：メタロフラー・レン=1:5、溶媒蒸発法、 hcp 単結晶、 p 型半導体の例) 実施例1と同様にして C_{84} と $S_{c2} @ C_{84}$ を単離した。分子数の比が $C_{84}:S_{c2} @ C_{84}=1:5$ になるように二硫化炭素に溶解し、溶媒を自然蒸発させフラー・レン固体を得た。得られた固体は透過電子線回折により、 $a=1.12 nm$ 、 $c=1.83 nm$ の格子定数を持つ hcp 構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は $10 \Omega cm$ であった。ホール測定により p 型半導体であることが分かった。

【0045】【実施例3】

(中空フラー・レン= C_{84} 、メタロフラー・レン= $S_{c2} @ C_{84}$ 、中空フラー・レン：メタロフラー・レン=1:5、昇

華法、fcc単結晶、p型半導体の例)実施例1と同様にしてC84とSc2@C84を単離した。この結晶粉末を分子数の比がC84:Sc2@C84=1:5になるように石英管に入れ真空シールした。この石英管を電気炉の中に入れ、原料粉末部の温度が700°C、結晶成長部の温度が680°Cになるように温度勾配を付け、C84単結晶を種結晶として結晶成長させた。得られた固体は透過電子線回折により、 $a = 1.59 \text{ nm}$ の格子定数を持つfcc構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は $8 \Omega \text{ cm}$ であった。ホール測定によりp型半導体であることが分かった。

【0046】[実施例4]

(中空フラーーゲン=C60、メタロフラーーゲン=L a @ C82、真空蒸着法、アモルファス、n型半導体の例)グラファイト電極を用いたアーク放電法により作製した煤中からトルエン:ヘキサン=1:1混合溶媒とアルミニカラムを用いてC60を単離した。黒鉛中にL a₂O₃を重量比7%混合した電極を用いたアーク放電法により作製した煤中から、二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーを用いてL a @ C82を単離した。

【0047】これらを分子数の比がC60:L a @ C82=1:1になるように混合した。この混合物を原料として真空蒸着法により薄膜を形成した。真空中 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、蒸発源温度700°Cとし、基板温度は200°Cとした。この条件で石英基板上にフラーーゲン薄膜を形成した。

【0048】得られた薄膜はX線回折によりアモルファスであることが確認された。室温での抵抗率は $100 \Omega \text{ cm}$ であった。ホール測定によりn型半導体であることが分かった。これはフラーーゲンの炭素の数nが違う(6

0と82)ので、アモルファスになったものであろう。前記の溶媒蒸発法、昇華法と異なり、真空蒸着法では得られたフラーーゲン固体の組成比は原料比と同じにはならない。蒸発源温度700°Cでは、L a @ C60よりもC60の方が蒸発速度が速いため、C60分子数>L a @ C60分子数となり、n型伝導性を示したものと思われる。

【0049】

【発明の効果】本発明は以上に述べたように、中空フラーーゲン分子とメタロフラーーゲン分子を混合し両者から構成されるフラーーゲン固体を形成する。中空フラーーゲンとメタロフラーーゲンの相補的な性質を巧みに利用し、導電性を有するフラーーゲン固体を得る。フラーーゲン分子とメタロフラーーゲン分子の組成比を変えることによりp型の半導体もn型の半導体をも実現できる。しかも導電率を自由に変化させることができる。つまり組成比をパラメータとして、導電率及び伝導型の制御を容易に行なうことができる。導電材料、半導体材料として、広く電子デバイスの材料としてフラーーゲンの用途を大きく開くものである。

【0050】金属元素をインターラートするのではない。金属はフラーーゲンの籠の中にあって安定である。従ってフラーーゲンによって大気中でも経年変化のない安定した特性の半導体、導電体を作ることができる。

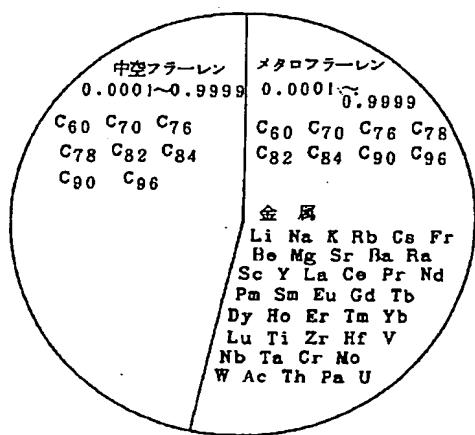
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフラーーゲン固体の組成を示す概略組成図。

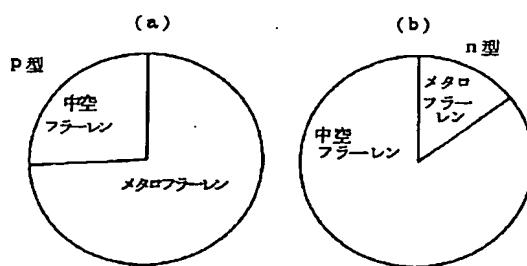
【図2】中空フラーーゲンとメタロフラーーゲンの混合比率によって、p型、n型の半導体ができる事を示す図。

(a)はp型の組み合わせを、(b)はn型の組み合わせを示す。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.